



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 543 303 A1**

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92119512.9**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 283/06, A61L 15/00, C08J 3/24**

22 Anmeldetag: **14.11.92**

30 Priorität: **22.11.91 DE 4138408**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.05.93 Patentblatt 93/21**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE**

71 Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft**  
**Hanauer Landstrasse 526**  
**W-6000 Frankfurt am Main 60(DE)**

72 Erfinder: **Engelhardt, Friedrich, Dr.**  
**Hünfelderstrasse 20**  
**W-6000 Frankfurt am Main 60(DE)**  
Erfinder: **Riegel, Ulrich**  
**Steinäcker Strasse 6**  
**W-6000 Frankfurt am Main 60(DE)**  
Erfinder: **Kleiner, Hans-Jörg, Dr.**  
**Altkönigstrasse 11a**  
**W-6242 Kronberg 2(DE)**  
Erfinder: **Funk, Rüdiger, Dr.**  
**Lilienstrasse 22**  
**W-6200 Wiesbaden-Naurod(DE)**  
Erfinder: **Ebert, Gerlinde, Dr.**  
**Am Tannenstumpf 26**  
**W-6072 Dreieich/Offenthal(DE)**

74 Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al**  
**CASELLA AKTIENGESELLSCHAFT,**  
**Patentabteilung, Hanauer Landstrasse 526**  
**W-6000 Frankfurt am Main 60 (DE)**

54 **Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel auf Basis (co)polymerisierter hydrophiler Monomere oder auf Basis von Pfropf(co)polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß es oberflächen-modifiziert ist mit einer Mischung aus

A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern und

B) einer oder mehrerer anderer reaktiver Verbindungen, die befähigt sind, mit den funktionellen Gruppen im Polymer zu reagieren, Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung sowie Phosphonsäurediglycidylester-haltige Vernetzermischungen.

EP 0 543 303 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, hochquellfähige Hydrogela, die mit einer Phosphonsäurediglycidylester - haltigen Vernetzermischung oberflächenmodifiziert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung sowie Phosphonsäurediglycidylester - haltige Vernetzermischungen.

Hydrophile Hydrogele, die durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Säuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure usw., in Gegenwart geringer Mengen mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen erhalten werden können, sind bereits bekannt und beispielsweise beschrieben in US 4,057,521, US 4,062,817, US 4,525,527, US 4,286,082, US 4,340,706 und US 4,295,987.

Weiterhin sind auch hydrophile Hydrogele bekannt, die durch Propolysacpolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren auf unterschiedliche Matrices, wie beispielsweise Polysaccharide, Polyalkylenoxide sowie deren Derivate, zugänglich sind (z.B. US 5,011,892, US 4,076,663 und US 4,931,497).

Die genannten Hydrogele zeichnen sich durch ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser und wässrige Lösungen aus und finden daher bevorzugt Anwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln.

Es ist bereits bekannt, daß die Eigenschaften dieser Hydrogele durch eine Oberflächenbehandlung mit bestimmten Substanzen modifiziert werden können.

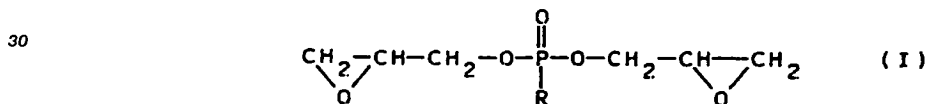
15 Beispielsweise sind Modifizierungen durch Behandlung mit kationischen Polymeren und Polyaminen (US 4,824,901), mit mehrwertigen Metallkationen (US 5,002,986 und US 4,771,105), mit anorganischen Zuschlägen (US 4,500,670), mit Alkoxyisilylverbindungen (EP - A 415 183 und EP - A 195 408) sowie mit weiteren Substanzen wie Polyhydroxyverbindungen, Polyoxazolinen, Polyglycidylethern usw. (EP - A 372 981, EP - A 317 106, US 4,666,983 und US 4,734,478) bekannt.

20 Durch diese Modifizierungen können verbesserte Eigenschaften der Hydrogele hinsichtlich mechanischer Stabilität und Absorptionsgeschwindigkeit von Wasser erzielt werden.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es demgegenüber, Hydrogele mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich mechanischer Stabilität und Wasserrückhaltevermögen der gequollenen Partikel bereitzustellen.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel auf Basis (co)-polymerisierter hydrophiler Monomere oder auf Basis von Pfpot(co)polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß es oberflächenmodifiziert ist mit einer Mischung aus

A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I

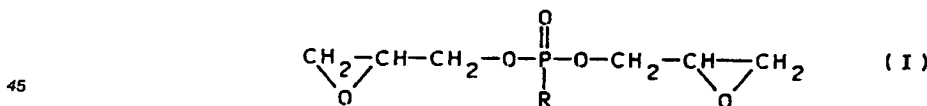


35      worin R Alkyl, Alkenyl oder Aryl, die gegebenenfalls substituiert sein können und

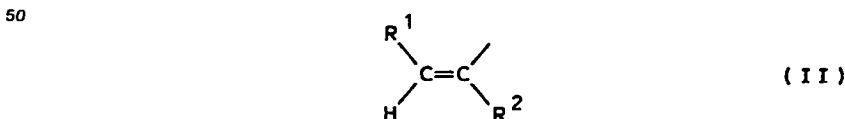
B) einer oder mehreren anderen reaktiven Verbindungen, die befähigt sind, mit den funktionellen Gruppen im Polymer zu reagieren.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße hydrophile, hochquellfähige Hydrogel oberflächenmodifiziert mit einer Mischung aus

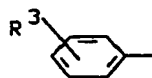
40 A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I



worin R (C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>) - Alkyl; (C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>) - Cycloalkyl; eine Gruppe der allgemeinen Formel II



55 wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - Alkyl stehen; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel III



( I I I )

5

wobei  $R^3$  für Wasserstoff, Halogen oder  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl steht, bedeutet und B) einem oder mehreren (Poly-)glycidylethern und/oder einem oder mehreren Alkoxysilylverbindungen, und/oder einem oder mehreren Polyaziridinen und/oder einem oder mehreren Polyaminen und/oder einem oder mehreren Polyamidoaminen.

10

Für  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  stehende Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein.

Für  $R$  stehendes  $(C_1 - C_{18})$ -Alkyl bedeutet insbesondere Methyl, Ethyl,  $n$ -Propyl,  $i$ -Propyl,  $n$ -Butyl,  $i$ -Butyl,  $n$ -Pentyl,  $i$ -Pentyl,  $n$ -Hexyl,  $i$ -Hexyl, Decyl oder Stearyl, wobei aber  $(C_1 - C_3)$ -Alkyl besonders bevorzugt ist.

Ein besonders bevorzugtes  $(C_3 - C_6)$ -Cycloalkyl ist Cyclohexyl.

15

Für  $R^1$  bzw.  $R^2$  stehendes  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl ist besonders bevorzugt Methyl.  $R^1$  und  $R^2$  sind aber ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

Der Rest  $R^3$  kann in 2-, 3- oder 4-Position bezogen auf die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung stehen.

Für  $R^3$  stehendes  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl bedeutet insbesondere Methyl, Ethyl,  $n$ -Propyl,  $i$ -Propyl,  $n$ -Butyl,  $i$ -Butyl oder tert.-Butyl. Für  $R^3$  stehendes Halogen bedeutet insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

20

$R^3$  bedeutet besonders bevorzugt Methyl oder Chlor, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind Methylphosphonsäurediglycidylester,  $n$ -Propylphosphonsäurediglycidylester, Stearylphosphonsäurediglycidylester und Dekanphosphonsäurediglycidylester.

25

Bevorzugte (Poly-)glycidylether sind Monoethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, insbesondere Nonaethylenglykoldiglycidylether, Monopropylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether.

Bevorzugte Alkoxysilylverbindungen sind Aminoalkylalkoxysilane wie beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin,  $N$ -Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan und Aminoethylaminomethylphenethyltrimethoxysilan sowie Glycidylalkoxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

30

Bevorzugte Polyaziridine sind Anlagerungsverbindungen von Aziridin an mehrfach ungesättigte Komponenten, beispielsweise Trimethylolpropantri[3-(1-aziridinyl)propionat].

Ein bevorzugtes Polyamin ist Polyethylenimin.

35

Bevorzugte Polyamidoamine sind Kondensate aus Adipinsäure und mehrwertigen Aminen, wie z.B. Diethylentriamin.

Das Verhältnis der Verbindung(en) der allgemeinen Formel I zu der bzw. den Verbindungen gemäß B) kann in weiten Grenzen variieren. Bevorzugt liegt der Anteil an Verbindung gemäß B) zwischen 0,5 und 90 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 60 Gew.%.

40

Werden mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, so ist deren Gewichtsverhältnis völlig unkritisch. Analoges gilt, wenn mehrere Verbindungen gemäß B) eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Hydrogelen liegt der Anteil an Mischung aus Verbindung(en) der allgemeinen Formel I und Verbindung(en) gemäß B) bevorzugt bei 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt bei 0,05 bis 3 Gew.%.

45

Die den erfindungsgemäßen Hydrogelen zugrunde liegenden Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren bzw. Pfpf(co)polymeren sind bekannt und beispielsweise in den oben zitierten Literaturstellen beschrieben.

Bevorzugt sind Polymere aus hydrophilen Monomeren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure und -phosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäurehalbester, deren Salze, Acrylamid,  $N$ -Vinylamide oder Gemischen davon, wobei saure Gruppen ganz oder teilweise neutralisiert vorliegen können.

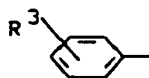
50

Bevorzugt sind auch Pfpfpolymere auf Basis Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate, sowie die in US 4,931,497 und US 5,011,892 beschriebenen Pfpfpolymere.

Die den erfindungsgemäßen Hydrogelen zugrunde liegenden Polymere bzw. Pfpfpolymere können auch bereits mit geeigneten Vernetzern, wie beispielsweise Methylenbisacrylamid, Bisacrylamidoessigsäure, Alkenylphosphon- oder -phosphinsäureestern, Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Tetraallyloxyethan vernetzt sein.

55





(III)

5

wobei  $R^3$  für Wasserstoff, Halogen oder  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl steht, bedeutet und B) einem oder mehreren (Poly-)glycidylethern und/oder einem oder mehreren Alkoxysilylverbindungen, und/oder einem oder mehreren Polyaziridinen und/oder einem oder mehreren Polyaminen und/oder einem oder mehreren Polyamidoaminen.

10 Weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Vernetzermischungen hinsichtlich der Komponenten A) und B) entsprechen den bereits obengenannten bevorzugten Ausführungen.

Die erfindungsgemässen Vernetzermischungen können durch einfaches Mischen der Komponenten erhalten werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

15 So ist beispielsweise in der US 2,856,369 die Umsetzung von Phosphonsäurediallylestern mit Persäuren zu den entsprechenden Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I beschrieben, in Doklady Akad. SSSR, 155 (1964) 1137 die Umsetzung von Phosphonigsäuredichloriden mit Glycid in Gegenwart von Base, zu den entsprechenden Phosphonigsäurediglycidylestern, die ihrerseits mit Oxidationsmitteln wie  $N_2O_4$  in Verbindungen der allgemeinen Formel I überführt werden können.

20 Bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden Phosphonsäuredichloride mit Glycid in Gegenwart von Base. Die Base ist notwendig zum Abfangen des bei der Reaktion von Phosphonsäuredichlorid mit Glycid entstehenden HCl, das zu Neben- bzw. Folgereaktionen führt. In Zh. Obshch. Khim 116 (1984) 2404 wird als Base NaH empfohlen, häufiger genutzt werden jedoch stickstoffhaltige Basen. Hierzu zählen insbesondere tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin oder Tributylamin. In US 2,856,369 wird auch die Verwendung von Pyridin empfohlen. Bevorzugt eingesetzt werden Trialkylamine, besonders bevorzugt Triethylamin.

Bevorzugte Lösemittel für diese Reaktionen sind Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Benzol, Toluol oder Xylole, aber auch andere inerte Lösemittel sowie Mischungen verschiedener Lösemittel sind geeignet. Für technische Zwecke besonders geeignet sind Lösemittel wie Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, 30 Toluol oder Xylole sowie deren Mischungen, besonders bevorzugt wird Toluol eingesetzt.

Die Reaktanten sowie die erforderliche Base werden üblicherweise in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, jedoch können auch Überschüsse an Base und/oder Glycid von Vorteil sein. Gründe für die jeweils bevorzugten Einsatzmengen können verfahrenstechnischer oder anwendungstechnischer Natur sein. Unter anwendungstechnische Gründe fallen u.a. Reinheitskriterien wie: Farbe, möglichst hohe Gehalte an 35 Wirksubstanz, möglichst geringe Gehalte an Nebenprodukten, möglichst geringe Gehalte an Ausgangsverbindungen sowie möglichst geringe Gehalte an verseifbarem und/oder ionogenem Chlor. In letzterem Fall empfiehlt sich häufig ein geringer, 1-20 Mol-%, bevorzugt 1-5 Mol-% Überschuss an Amin.

Zur Reaktion wird üblicherweise eine Mischung aus Glycid und Base im verwendeten Lösemittel vorgelegt, und das Phosphonsäuredichlorid entweder in Substanz, oder in einem der beschriebenen 40 Lösemittel gelöst zugetropft. Auch andere Verfahrensweisen sind möglich. Beispielsweise können das Amin und das Phosphonsäuredichlorid vorgelegt werden und das Glycid zugetropft werden. Auch kontinuierliche Verfahrensweisen sind möglich. Hierzu werden z.B. Ströme aus Glycid und Amin mit einem Strom des entsprechenden Phosphonsäuredichlorides zusammengeführt und derart zur Reaktion gebracht. Einer oder beide Ströme enthält dann das erforderliche Lösemittel, das nötig ist, um Verstopfungen der Rohrleitungen 45 durch ausfallendes Aminhydrochlorid zu vermeiden.

Nach beendeter Reaktion wird üblicherweise das ausgefallene Aminhydrochlorid abgetrennt, beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation. Wird ein lösemittelfreies Produkt benötigt, so wird nachfolgend das Lösemittel abdestilliert, gegebenenfalls unter vermindertem Druck. Eine weitere Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes kann durch Destillation unter vermindertem Druck erfolgen, entweder aus der 50 Blase, bevorzugt jedoch in kontinuierlicher Weise durch Destillation über einen Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfer.

Die zum Einsatz kommenden Komponenten B sind bekannt und können nach dem Fachmann bekannten und in der einschlägigen Literatur beschriebenen Methoden hergestellt werden.

Zum Teil sind sie auch kommerziell erwerbbare Handelsprodukte.

55 Die erfindungsgemässen hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen in hervorragender Weise geeignet und können insbesondere bei der Herstellung von Hygieneartikeln wie Windeln, Binden, Tampons und anderen saugfähigen Produkten Verwendung finden. Von besonderem Vorteil ist dabei, daß die Polymerpartikel im gequollenen Zustand selbst unter

## EP 0 543 303 A1

mechanischer Belastung nicht zum Verkleben neigen.

Die Herstellung von Hygieneartikeln, insbesondere Windeln, unter Verwendung von Hydrogelen ist an sich dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

### 5 Beispiel 1

#### a) Herstellung des zu modifizierenden Polymers

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 5240 g E-Wasser vorgelegt, 1505 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 1980 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 5 bis 3°C abkühlt. Es wird nun eine Mischung aus 20 g Trimethylolpropantriacyrylat in 16 g eines Polyglykolethers auf Basis eines synthetischen C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub> - Oxoalkohols mit ca. 13 Ethylenoxideinheiten und 10 g eines Natrium - Diisooctylsulfosuccinates zugegeben. Bei einer Temperatur von 4°C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g 2,2' - Azobisamidinopropan - dihydrochlorid, gelöst in 20 g E-Wasser, 6 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 170 g E-Wasser, sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 120 g E-Wasser nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 80°C getrocknet, gemahlen und auf 100 bis 850 µm abgesiebt. Man erhält ein Produkt, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 % :

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> - 1 Std.)	9,4 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest - 10/10 Min.)	47 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel - 10/3 Min.)	36 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	17,4 %

#### b) Oberflächenmodifizierung

In einem PETERSON & KELLY - Mischer von 10 l Inhalt werden 6 kg Polymerpulver, hergestellt gemäß Beispiel 1a) vorgelegt. Unter Mischen wird im Verlauf von 7 Minuten eine Lösung aus 6 g Methylphosphorsäurediglycidylester, 6 g Nonaethylenglycoldiglycidylether und 228 g Wasser aufgedüst und 1 Minute nachgemischt. Das Produkt wird anschließend im Trockenschrank 30 Minuten bei 130°C nachgetempert. Es ist gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 % :

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> - 1 Std.)	30,6 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest - 10/10 Min.)	46 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel - 10/3 Min.)	34 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	16,6 %

### Beispiel 2

#### a) Herstellung des zu modifizierenden Polymers

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 3615 g auf 15°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt, 490 g einer aufgekochten und ebenfalls auf 15°C abgekühlten Stärkelösung, bestehend aus 45 g Maisstärke und 445 g E-Wasser, 850 g Acrylsäure sowie 4,25 g Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 21/Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen.

Bei einem Gehalt von ca. 1,5 ppm O<sub>2</sub> werden 64 g einer 4 %igen wässrigen Lösung von 2,2' - Azobis(2 - Amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben, nach weiterem N<sub>2</sub> - Einleiten und einem O<sub>2</sub> - Gehalt von ca. 1,3 ppm werden 12 g einer 0,75 %igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Lösung zugegeben und schließlich bei einem O<sub>2</sub> - Gehalt von <1,0 ppm werden 12 g einer 0,15 %igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 346 g Natronlauge 27 %ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure = 70 Mol - %), dreimal durchgeknetet, und anschließend bei Temperaturen über 150°C in dünner Schicht getrocknet, gemahlen und

## EP 0 543 303 A1

gegebenenfalls auf 50 bis 850  $\mu\text{m}$  gesiebt.

Man erhält ein Produkt, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 % :

5

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> – 1 Std.)	15 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest – 10/10 Min.)	50 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel – 10/3 Min.)	36 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	7 %

10

### b) Oberflächenmodifizierung

In einem LÖDIGE – Pflugscharmischer von 100 l Inhalt werden 35 kg Polymerpulver mit einem Schüttgewicht von 0,46 g/cm<sup>3</sup>, hergestellt gemäß Beispiel 2a), vorgelegt und auf 80°C angeheizt. Nach Erreichen der Produkttemperatur wird im Verlauf von 5 bis 10 Minuten eine Lösung von 87,5 g Propylphosphonsäurediglycidylester, 87,5 g eines glycidylorganofunktionellen Polydimethylsiloxans (TEGOMFR ® E – SI 7235 / Handelsprodukt der TH. GOLDSCHMIDT AG) und 425 g Isopropanol und 50 g Wasser aufgedüst. Es wird auf 100°C Produkttemperatur angeheizt, um das Lösungsmittel wieder abdestillieren, um anschließend direkt wieder abzukühlen.

15

Man erhält ein Produkt, das gekennzeichnet ist durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 % :

20

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> – 1 Std.)	27 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest – 10/10 Min.)	61 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel – 10/3 Min.)	40 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	4,5 %

25

### Beispiel 3

30

#### a) Herstellung des zu modifizierenden Polymers

Gemäß US 4,931,497 werden in einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l 5310 g E – Wasser vorgelegt, 1219 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 1972 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 5 bis 3°C abkühlt. Es wird nun eine Aufschlammung aus 4 g Methylbisacrylamid in 100 g Wasser sowie 24 g eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Polyethylenglykol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 300 und 1,98 Mol Maleinsäureanhydrid zugegeben. Bei einer Temperatur von 4°C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g 2,2' – Azobisamidinopropan – dihydrochlorid, gelöst in 20 g E – Wasser, 6 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 175 g E – Wasser, sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 120 g E – Wasser nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 80°C getrocknet, gemahlen und auf 100 bis 630  $\mu\text{m}$  gesiebt.

35

40

Man erhält ein Produkt, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 % :

45

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> – 1 Std.)	8,5 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest – 10/10 Min.)	46 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel – 10/3 Min.)	32 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	6,5 %

50

### b) Oberflächenmodifizierung

In einem PETTERSON & KELLY – Mischer von 10 l Inhalt werden 6 kg Polymerpulver, hergestellt gemäß Beispiel 3a), vorgelegt. Unter Mischen wird im Verlauf von 5 Minuten eine Lösung aus 1,2 g n – Propylphosphonsäurediglycidylester, 10,8 g Monoethylenglykoldiglycidylether und 228 g Wasser aufgedüst und 1 Minute nachgemischt. Das Produkt wird anschließend im Trockenschrank 30 Minuten bei

55

## EP 0 543 303 A1

130°C nachgetempert. Es ist gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 % :

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> - 1 Std.)	24,9 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest - 10/10 Min.)	45 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel - 10/3 Min.)	38 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	6,8 %

### Beispiel 4

In einem 21 - Polymerisationskolben werden 635 g Cyclohexan vorgelegt und unter Rühren auf 40 bis 45°C erwärmt, worauf die Zugabe von 3,5 g Ethylcellulose (Typ CN 200 der Fa. HERCULES, USA) erfolgt. Unter Einleiten eines schwachen N<sub>2</sub> - Stromes wird auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach 25 Minuten Rückfluß wird mittels einer Dosierpumpe eine auf Raumtemperatur abgekühlte teilneutralisierte Acrylsäure - lösung, bestehend aus 175 g Wasser, 230 g Acrylsäure, 258 g Kalilauge 50 %ig, abgemischt mit einer Lösung aus 20 g Wasser, 0,3 g Ethylendiamintetraessigsäure, 0,1 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 0,2 g 4,4' - Azobis - 4 - cyano - valeriansäure innerhalb von 90 Minuten zudosiert. Der Rückflußkühler wird nun gegen einen Wasserabscheider ausgetauscht und das Wasser wird azeotrop abdestilliert. Nach Beginn des azeotropen Abdestillierens des Wassers wird eine Emulsion, bestehend aus 15 g Cyclohexan, 0,5 g Wasser, 0,45 g Stearylphosphonsäurediglycidylester, 0,05 g Ethylenglykoldiglycidylester und 0,4 g eines Sorbitanmono - laurat, zugegeben. Es werden 260 g Wasser abdestilliert, das Lösungsmittel vom Polymer abfiltriert, 2 Stunden bei 105°C im Trockenschrank nachgetrocknet und gegebenenfalls von im Kornspektrum von der Norm abweichenden Polymerpartikeln abgesiebt. Man erhält ein Produkt, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen mit der Kornfraktion 0,3 bis 0,4 mm in NaCl 0,9 % :

Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> - 1 Std.)	27 g/g
Absorption (Teebeutel, Abtropftest - 10/10 Min.)	46 g/g
Zentrifugenretention (Teebeutel - 10/3 Min.)	32 g/g
Extrahierbare Anteile (16 Std.)	12 %

Zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Hydrogele wurden von den folgenden Beispielen die Absorption unter Druckbelastung (AUL), die freie Absorption (FSC), die Zentrifugenretention (CR) und der Elastizitätsmodul G' gemessen.

Die Absorption unter Druckbelastung (20 g/cm<sup>2</sup>) wird nach der in der EP 0 339 461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt: In einem Zylinder mit Siebboden gibt man die Einwaage an Hydrogel und belastet das Pulver mit einem Stempel, der einen Druck von 20 g/cm<sup>2</sup> ausübt. Der Zylinder wird anschließend auf einem Demand - Absorbency - Tester (DAT) gestellt, wo man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9 %ige NaCl - Lösung saugen läßt.

Die freie Absorption und die Zentrifugenretention werden mit Hilfe der Teebeutelmethode bestimmt und als Mittelwert von zwei Messungen angegeben: Etwa 0,2 g Hydrogel werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 10 Minuten in 0,9 %ige NaCl - Lösung getaucht. Zur Bestimmung der Absorption wird der Teebeutel nun diagonal für 10 Minuten aufgehängt und anschließend gewogen. Zur Bestimmung der Retention wird der Teebeutel nach dem Eintauchen in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1400 Upm) 3 Minuten geschleudert und gewogen. Mit Hilfe eines Teebeutels ohne Hydrogel wird der Blindwert bestimmt:

$$\text{Absorption/Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \quad (\text{g/g})$$

Der Elastizitätsmodul wird mit einem Carri - Med - Stress - Rheometer mit einer Platte - Platte - Konfiguration gemessen. Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls läßt man 1 g Hydrogel in 60 g 0,9 %iger NaCl - Lösung für 24 Stunden quellen und mißt anschließend an diesem gequollenen Gel den Speichermodul in Abhängigkeit von der Schubspannung bei einer Frequenz von 1 Hz. Der Plateauwert wird als Elastizitätsmodul G' angegeben.



Beispiels 5 – 32

## a) Herstellung des zu modifizierenden Polymers

Man verfährt wie in Beispiel 2a angegeben mit der Ausnahme, daß statt 4,25 g nur 2,5 g Tetraallyloxy – ethan eingesetzt werden. Das getrocknete und gemahlene Produkt wird auf 100 – 850 µm abgesiebt. Die physikalischen Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen.

## b) Oberflächenmodifizierung

Je 100 g Pulver gemäß a) werden unter kräftigem Rühren mit je 10 g einer Vernetzerlösung, die die Komponenten A und B enthält, vermischt und anschließend für 2 Stunden in einem auf 120°C temperierten Ofen erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die obengenannten Meßwerte bestimmt, die Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

IPA: Isopropylalkohol

A1: n – Propylphosphonsäurediglycidylester

A2: Decylphosphonsäurediglycidylester

A3: Phenylphosphonsäurediglycidylester

A4: Stearylphosphonsäurediglycidylester

B1: Monoethylenglykoldiglycidylether, epoxy equivalent (g/equ.) = 112

B2: Nonaethylenglykoldiglycidylether, epoxy equivalent (g/equ.) = 276

B3: Glycidylorg. funkt. Polydimethylsiloxan mit Kammstruktur, Epoxygruppen seitenständig, epoxy equivalent (g/equ.) = 500 – 600

B4: Glycidylorg. funkt. Polydimethylsiloxan mit Kammstruktur, Epoxygruppen seitenständig, epoxy equivalent (g/equ.) = 1000 – 1200

B5: a,w – glycidyl. funkt. Polydimethylsiloxan, Epoxygruppen endständig, epoxy equivalent (g/equ.) = 550 – 630

B6: a,w – glycidyl. funkt. Polydimethylsiloxan, Epoxygruppen endständig, epoxy equivalent (g/equ.) = 1100 – 1230

Tabelle 1

Beispiel	Kompo- nente A	Vernetzer Menge (Gew.%)	Kompo- nente B	Menge (Gew.%)	Vernetzerlösung	AUL (g/g)	FSC (g/g)	CR (g/g)	FM <sup>2</sup> (N/m <sup>2</sup> )
5a	-	-	-	-		13,8	63	42	150
Vergleich	-	-	-	-		13,9	62	42	158
5	A1	0,25	B1	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	32,8	60	33	745
6	A1	0,25	B1	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	31,8	61	34	710
7	A1	1,00	B1	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	33,0	59	30	810
8	A1	2,50	B1	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	32,2	60	31	850
9	A1	2,50	B1	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	32,0	59	31	860
10	A1	0,25	B2	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	32,4	62	33	680
11	A1	0,25	B2	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	30,1	58	32	735
12	A1	1,00	B2	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	29,3	60	32	675
13	A1	2,50	B2	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	28,8	60	35	645
14	A1	2,50	B2	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	31,7	57	34	710
12	A2	1,00	B2	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	32,0	59	36	705
16	A3	1,00	B2	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	31,8	58	35	720
17	A4/A1	0,01/0,01	B1	0,15	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	26,4	59	36	480
18	A1	0,25	B3	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 70/30	25,2	61	40	525
19	A1	0,25	B3	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 85/15	15,1	60	40	405

Tabelle 1

Beispiel	Kompo- nente A	Menge (Gew.%)	Vernetzer Kompo- nente B	Menge (Gew.%)	Vernetzerlösung	AUL (g/g)	FSC (g/g)	CR (g/g)	FM (N/m <sup>2</sup> )
20	A1	2,50	B3	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 90/10	15,9	59	35	400
21	A1	0,25	B4	0,25	IPA	21,2	58	36	615
22	A1	1,00	B4	1,00	IPA	17,3	59	36	555
23	A1	2,50	B4	0,25	IPA	15,1	50	36	498
24	A1	2,50	B4	2,50	IPA	16,3	57	34	523
25	A1	0,25	B5	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 90/10	21,2	58	33	640
26	A1	0,25	B5	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 90/10	21,4	60	31	612
27	A1	1,00	B5	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 90/10	15,5	47	37	535
28	A1	2,50	B5	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 90/10	17,6	57	35	500
29	A1	0,25	B6	0,25	IPA	15,4	60	36	430
30	A1	0,25	B6	2,25	IPA	17,1	57	35	495
31	A1	1,00	B6	1,00	IPA	16,8	55	36	510
32	A4	1,00	B3/B5	2,00/7,00	IPA	26,3	48	32	920

Beispiele 33 - 67

Je 100 g Pulver gemäß Beispiel 5a werden unter kräftigem Rühren nacheinander mit je 5 g einer Vernetzerlösung enthaltend Komponente A und je 5 g einer Vernetzerlösung, enthaltend Komponente B

## EP 0 543 303 A1

vermischt und anschließend für 2 Stunden in einem auf 120°C temperierten Ofen erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die obengenannten Meßwerte bestimmt, die Tabelle 2 zu entnehmen sind.

Es wurden folgende zusätzliche Abkürzungen verwendet:

- B7: 3 – Glycidyloxypropyl – Trimethoxysilan
- 5 B8: (Aminoethylaminomethyl)phenylmethoxysilan
- B9: 3 – Aminopropyltriethoxysilan
- B10: Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin
- B11: handelsübliches Polyamidoamin
- B12: handelsübliches Polyaziridin
- 10 B13: handelsübliches Polyethylenimin

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Beispiel	Kompo- nente A	Vernetzer Menge (Gew. %)	Kompo- nente B	Menge (Gew. %)	Vernetzerlösung	AUL (g/g)	FSC (g/g)	CR (g/g)	EM (N/m <sup>2</sup> )
33	A1	0,25	B7	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	33,2	62	33	810
34	A1	0,25	B7	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	25,7	60	34	695
35	A1	1,00	B7	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	30,6	60	34	731
36	A1	2,50	B7	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	22,6	63	36	683
37	A1	2,50	B7	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 50/50	21,3	59	36	680
38	A1	0,25	B8	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	32,8	61	35	680
39	A1	0,25	B8	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	31,2	58	34	735
40	A1	1,00	B8	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	29,8	57	33	675
41	A1	2,50	B8	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	29,3	51	28	645
42	A1	2,50	B8	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,7	46	27	710
43	A1	0,25	B9	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	32,7	60	32	722
44	A1	0,25	B9	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	28,4	57	32	614
45	A1	1,00	B9	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,4	54	29	654
46	A1	2,50	B9	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,3	53	28	670
47	A1	2,50	B9	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,4	52	28	655
48	A1	0,25	B10	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	26	65	34	525
49	A1	0,25	B10	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	19,6	64	34	512
50	A1	1,00	B10	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	28,5	57	33	680
51	A1	2,50	B10	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,5	56	31	653

Tabelle 2

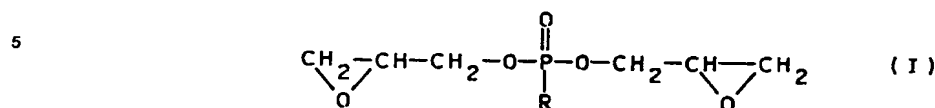
Beispiel	Kompo- nente A	Vernetzer Menge (Gew.%)	Kompo- nente B	Menge (Gew.%)	Vernetzerlösung	AUL (g/g)	FSC (g/g)	CR (g/g)	EM (N/m <sup>2</sup> )
52	A1	2,50	B10	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,5	46	30	624
53	A1	0,25	B11	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	31,5	54	31	615
54	A1	0,25	B11	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,1	59	30	555
55	A1	1,00	B11	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	29,8	57	29	500
56	A1	2,50	B11	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	25,5	45	24	523
57	A1	2,50	B11	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	26,9	48	24	540
58	A1	0,25	B12	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,5	55	29	678
59	A1	0,25	B12	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	28,2	58	30	610
60	A1	1,00	B12	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	28,8	48	26	535
61	A1	2,50	B12	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	28,3	44	25	500
62	A1	2,50	B12	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	29,3	46	27	531
63	A1	0,25	B13	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	31,8	57	34	778
64	A1	0,25	B13	2,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	27,9	51	34	614
65	A1	1,00	B13	1,00	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	29,7	46	30	675
66	A1	2,50	B13	0,25	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	30,4	64	29	715
67	A1	2,50	B13	2,50	IPA/H <sub>2</sub> O 75/25	27,8	55	26	625

## 55 Patentansprüche

1. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel auf Basis (co)polymerisierter hydrophiler Monomere oder auf Basis von Ppropf(co)polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß es oberflächenmodifiziert ist mit einer

Mischung aus

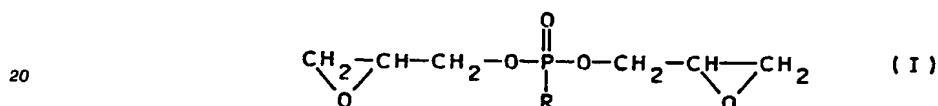
A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I



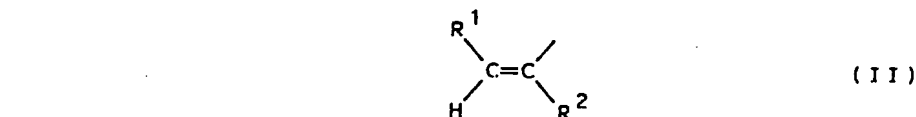
10 worin R Alkyl, Alkenyl oder Aryl, die gegebenenfalls substituiert sein können und  
B) einer oder mehrerer anderer reaktiver Verbindungen, die befähigt sind, mit den funktionellen Gruppen im Polymer zu reagieren.

15 2. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es oberflächenmodifiziert ist mit einer Mischung aus

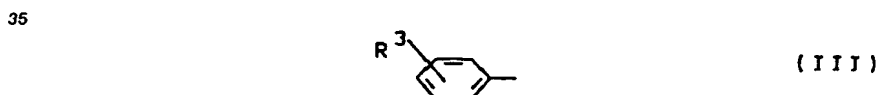
A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I



25 worin R (C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>) – Alkyl; (C<sub>3</sub> – C<sub>8</sub>) – Cycloalkyl; eine Gruppe der allgemeinen Formel II



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>) – Alkyl stehen; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel III



40 wobei R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen oder (C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>) – Alkyl steht, bedeutet und  
B) einem oder mehreren (Poly-)glycidylethern und/oder einem oder mehreren Alkoxysilylverbindungen, und/oder einem oder mehreren Polyaziridinen und/oder einem oder mehreren Polyaminen und/oder einem oder mehreren Polyamidoaminen.

45 3. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung aus Verbindung(en) der allgemeinen Formel I und Verbindung(en) gemäß B) der Anteil an B) 0,5 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 60 Gew.% beträgt.

50 4. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Mischung aus Verbindung(en) der allgemeinen Formel I und Verbindung(en) gemäß B) 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.% beträgt.

55 5. Verwendung eines hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen.

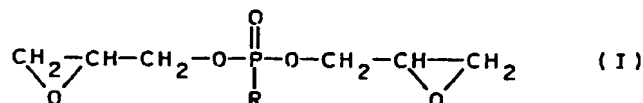
6. Verwendung eines hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Hygieneartikeln.

# EP 0 543 303 A1

7. Verfahren zur Herstellung eines hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren bzw. Pfropf(co)polymeren in fester Form, bevorzugt in Pulverform mit einer Korngrößenverteilung zwischen 20 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 100 und 850 µm, in einem Mischaggregat mit einer Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I und einer oder mehreren Verbindungen gemäß B) behandelt werden.

8. Vernetzermischung bestehend aus

A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I

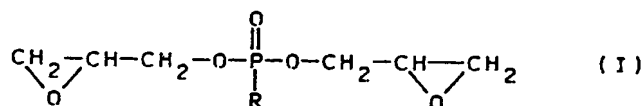


worin R Alkyl, Alkenyl oder Aryl, die gegebenenfalls substituiert sein können und

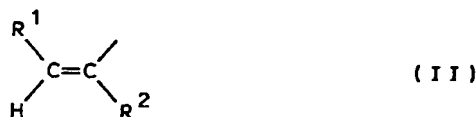
B) einer oder mehrerer anderer reaktiver Verbindungen, die befähigt sind, mit den funktionellen Gruppen des zu vernetrenden Polymers zu reagieren.

9. Vernetzermischung gemäß Anspruch 8, bestehend aus

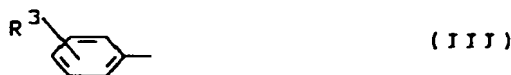
A) einem oder mehreren Phosphonsäurediglycidylestern der allgemeinen Formel I



worin R (C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>) - Alkyl; (C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>) - Cycloalkyl; eine Gruppe der allgemeinen Formel II



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - Alkyl stehen; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel III



wobei R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Halogen oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - Alkyl steht, bedeutet und

B) einem oder mehreren (Poly-)glycidylethern und/oder einem oder mehreren Alkoxysilylverbindungen, und/oder einem oder mehreren Polyaziridinen und/oder einem oder mehreren Polyaminen und/oder einem oder mehreren Polyamidoaminen.

10. Verwendung einer Vernetzermischung gemäß Anspruch 8 und/oder 9 zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren auf Basis (co)polymerisierter hydrophiler Monomere oder von Pfropf(co)polymeren.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 9512

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	DE-A-3 911 443 (CASSELLA A.G.) * Ansprüche 1-9 *	1-10	C08F283/06 A61L15/00 C08J3/24
P,X	EP-A-0 481 370 (CASSELLA) 22. April 1992 * Ansprüche *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08J C08F A61L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 23 FEBRUAR 1993	Prüfer René OUDOT
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**